

© EPDOC / EPO

PN - JP11071368 A 19990316  
PD - 1999-03-16  
PR - JP19970233834 19970829  
OPD - 1997-08-29  
TI - PHOTOCROMIC COMPOUND-CYCLODEXTRIN COMPLEX  
IN - TAKESHITA MICHINORI|IRIE MASAHIRO  
PA - IRIE MASAHIRO  
IC - C07D333/18 ; A61K47/40 ; C07D333/34 ; C07D333/54 ; G03C1/73

© WPI / DERWENT

TI - A complex of photochromic compound and cyclodextrin - useful as an optoelectronic material  
PR - JP19970233834 19970829  
PN - JP11071368 A 19990316 DW199921 C07D333/18 007pp  
PA - (IRIE-I) IRIE M  
IC - A61K47/40 ; C07D333/18 ; C07D333/34 ; C07D333/54 ; G03C1/73  
AB - J11071368 A complex of photochromic compounds of formula (I) and cyclodextrin is new:  
- Formula 1-(1)-p  
- R1=Haloalkylene of formula  $-(CX_2)_n$ ; X=halogen atoms; n=2-5; R2 and R3=halogen atoms, 1-20C hydrocarbon gp., or hydrocarbonoxy gp.; R4 and R5=carboxylic acid, sulfonic acid, phosphoric acid, hydroxyl gp., or ether of formula  $-(OCH_2CH_2)_{n1}H$ , or hydroxyl or hydroxyloxy gp. optionally substituted by sulfonic acid, phosphoric acid, carboxylic acid, or hydroxyl gp.; n1=1-5; R6 & R7=H, carboxylic acid, sulfonic acid, phosphoric acid gp., or ether of  $-(OCH_2CH_2)_{n1}$ , or hydrocarbon or hydrocarbonoxy gp. optionally substituted by sulfonic acid, phosphoric acid, carboxylic acid, or hydroxyl gp.; and R4 and R6, and R5 and R7 can form benzene ring optionally substituted by sulfonic acid, phosphoric acid, carboxylic acid, or hydroxyl gp., or 1-20C hydrocarbon, or hydrocarbonoxy gp. optionally substituted by sulfonic acid, phosphoric acid, carboxylic acid, or hydroxyl gp.  
- USE - Used as optoelectronic material in photo-switch or display.  
- (Dwg.0/1)  
OPD - 1997-08-29  
AN - 1999-248492 [21]

© PAJ / JPO

**Best Available Copy**

PN - JP11071368 A 19990316

- PD - 1999-03-16
- AP - JP19970233834 19970829
- IN - TAKESHITA MICHINORIE MASAHIRO
- PA - IRIE MASAHIRO
- TI - PHOTOCHROMIC COMPOUND-CYCLODEXTRIN COMPLEX
- AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject complex has an efficient ring-closing photoreaction capability and useful as an optoelectronic material for optical memories and the like by forming the complex from a diaryl ethene compound.
- SOLUTION: This photochromic compound-cyclodextrin complex is obtained by bringing a photochromic compound of formula I [R<1> is a halogenoalkylene of the formula: (CX<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (X is a halogen; (n) is 2-5); R<2>, R<3> are each a halogen, a 1-20C hydrocarbon, a hydrocarbon oxy; R<4>, R<5> are each carboxyl group, sulfonyl group, phosphoryl group or the like; R<6>, R<7> are H, carboxyl group, sulfonyl group or the like] into contact with cyclodextrin (preferably  $\beta$ -cyclodextrin) in a solution state. The compound of formula I is preferably a compound of formula II [(m) is 3, 4; R<8>, R<9> are each a 1-4C alkyl; R<10>, R<11> are each sulfonyl group, phosphoryl group or the like; R<12>, R<13> are each H, a 1-4C alkyl].
- I - C07D333/18 ;A61K47/40 ;C07D333/34 ;C07D333/54 ;G03C1/73

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-71368

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C 0 7 D 333/18		C 0 7 D 333/18
A 6 1 K 47/40		A 6 1 K 47/40
C 0 7 D 333/34		C 0 7 D 333/34
333/54		333/54
G 0 3 C 1/73	5 0 3	G 0 3 C 1/73 5 0 3
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-233834

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月29日

(71) 出願人 591001514

入江 正浩

福岡県福岡市早良区室見4丁目24番 25-706号

(72) 発明者 竹下 道範

福岡県福岡市博多区緒綱3丁目18番 諸岡住宅4-32

(72) 発明者 入江 正浩

福岡県福岡市早良区室見4丁目24番25-706号

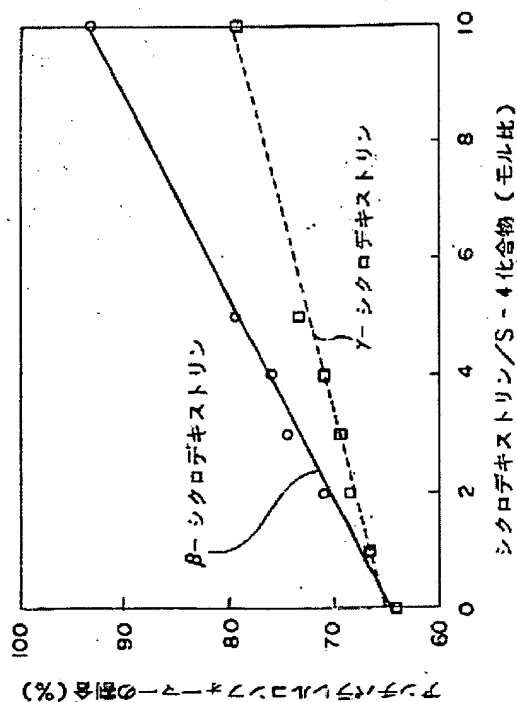
(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 フォトクロミック化合物-シクロデキストリン錯体

(57) 【要約】

【課題】 フォトクロミック化合物の光照射時における量子収率を向上させる。

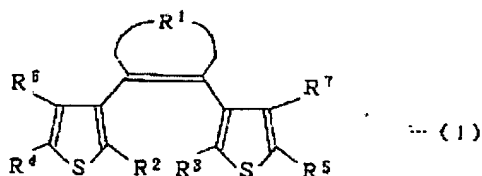
【解決手段】 ビスチエニルエテン構造を有するフォトクロミック化合物を溶液状態でシクロデキストリンと接触させて錯体化する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で表されるフォトクロミック化合物を溶液状態でシクロデキストリンと接触させて得られるフォトクロミック化合物-シクロデキストリン錯体。

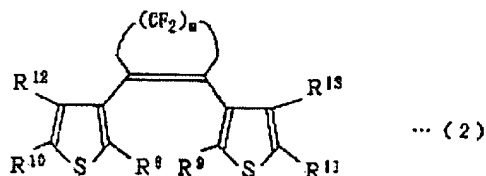
## 【化1】



(式中、 $R^1$  は  $-(CX_2)_n-$  ( $X$  はハロゲン原子であり、 $n$  は2~5の整数である) で表わされるハロアルキレン基を示す。 $R^2$  及び  $R^3$  は、それぞれ独立して、ハロゲン原子又は炭素数1~20の炭化水素基若しくは炭化水素オキシ基を示す。 $R^4$  及び  $R^5$  は、それぞれ独立して、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、水酸基、若しくは  $-(OCH_2CH_2)_nH$  ( $n$  は1~5の整数である) で表わされるエーテル基、又はスルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基及び水酸基から成る群から選ばれた置換基が結合しているもよい炭素数1~20の炭化水素基若しくは炭化水素オキシ基を表わす。 $R^6$  及び  $R^7$  は、それぞれ独立して、水素原子、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、若しくは  $-(OCH_2CH_2)_nH$  ( $n$  は1~5の整数である) で表わされるエーテル基、又はスルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基及び水酸基から成る群から選ばれた置換基が結合しているもよい炭素数1~20の炭化水素基若しくは炭化水素オキシ基を表わす。また、 $R^4$  と  $R^6$ 、 $R^5$  と  $R^7$  とは、それぞれ独立して、相互に結合してベンゼン環を形成していてもよく、かつこのベンゼン環上には、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基、若しくは水酸基、又はスルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基、若しくは水酸基より成る群から選ばれた置換基を有しているもよい炭素数1~20の炭化水素基若しくは炭化水素オキシ基が結合していてもよい)

【請求項2】 一般式(2)で表わされるフォトクロミック化合物を溶液状態でシクロデキストリンと接触させて得られるフォトクロミック化合物-シクロデキストリン錯体。

## 【化2】

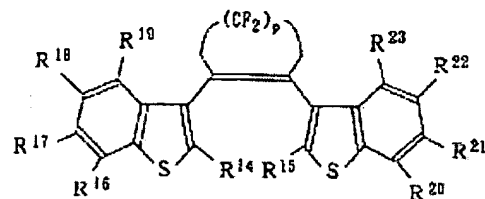


(式中、 $m$  は3又は4である。 $R^8$  及び  $R^9$  は、それぞれ独立して、炭素数1~4のアルキル基を示す。 $R^{10}$  及

び  $R^{11}$  は、それぞれ独立して、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基、水酸基又はスルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基及び水酸基から成る群から選ばれた置換基を有しているアリール基を示す。 $R^{12}$  及び  $R^{13}$  は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を示す)

【請求項3】 一般式(3)で表わされるフォトクロミック化合物を溶液状態でシクロデキストリンと接触させて得られるフォトクロミック化合物-シクロデキストリン錯体。

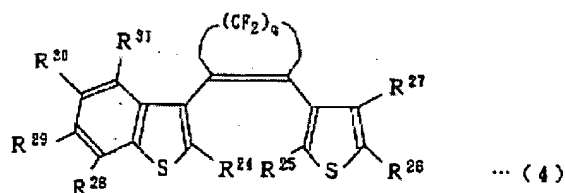
## 【化3】



(式中、 $p$  は3又は4である。 $R^{14}$  及び  $R^{15}$  は、それぞれ独立して、炭素数1~4のアルキル基を示す。 $R^{16}$  ~  $R^{19}$  のいずれか1つ及び  $R^{20}$  ~  $R^{23}$  のいずれか1つは、それぞれ独立して、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基及び水酸基から成る群から選ばれたものであり、他のものは、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を示す)

【請求項4】 一般式(4)で表わされるフォトクロミック化合物を溶液状態でシクロデキストリンと接触させて得られるフォトクロミック化合物-シクロデキストリン錯体。

## 【化4】



(式中、 $q$  は3又は4である。 $R^{24}$  及び  $R^{25}$  は、それぞれ独立して、炭素数1~4のアルキル基を示す。 $R^{26}$  はスルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基若しくは水酸基又はスルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基及び水酸基から成る群から選ばれた置換基を有しているアリール基を示す。 $R^{27}$  は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を示す。 $R^{28}$  ~  $R^{31}$  のいずれか1つはカルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基及び水酸基から成る群から選ばれたものであり、他のものは、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を示す)

【請求項5】 シクロデキストリンが $\beta$ -シクロデキストリンであることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載のフォトクロミック化合物-シクロデキストリン錯体。

【請求項6】 フォトクロミック化合物とシクロデキストリンとを共に溶液状態で接触させることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載のフォトクロミック化合物-シクロデキストリン錯体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光反応における効率の高いフォトクロミック化合物-シクロデキストリン錯体に関するものであり、このものは光メモリ、光スイッチ又は光表示などのオプトエレクトロニクス材料として有用である。

【0002】

【従来の技術】光の作用により2つの異性体を可逆的に生成する化合物はフォトクロミック化合物と言われている。フォトクロミック化合物は、その光異性化に伴い、光吸収係数、屈折率又は誘電率などが可逆的に変化する。これらの光物性変化を応用して、光メモリ媒体又は光スイッチ素子などの光機能材料が検討されている。これらの目的のため、繰返し耐久性を有し、かつ熱不可逆なフォトクロミック化合物（ジアリールエテン、フルギド）の開発が進められてきた。現在、ジアリールエテン系のフォトクロミック化合物については、十分な繰返し耐久性、熱不可逆性を有するものが得られている（M. Irie, Pure Appl. Chem. 68 (1996) 1367）。

【0003】

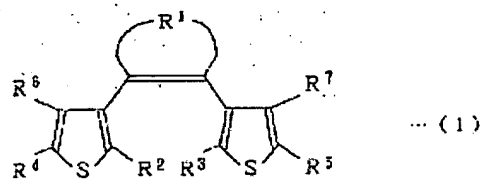
【発明が解決しようとする課題】ジアリールエテンには、アンチパラレル型とパラレル型との2つのコンフォメーションが存在するが、フォトクロミック光閉環反応は、アンチパラレル型からは進行するが、パラレル型からは進行しない。従ってジアリールエテン中にパラレル型のコンフォメーションのものが存在することは、光閉環反応の量子収率を低下させることになる。フォトクロミック化合物をオプトエレクトロニクス材料として用いる場合には、高効率で光反応を進行させるのが望ましい。若しジアリールエテン中のアンチパラレル型の存在比率を大きくすることができれば、光閉環反応が高効率で進行することが期待できる。従って本発明はジアリールエテンを錯体化することにより、そのコンフォメーションをアンチパラレル型で固定する方法を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明に係る錯体は、一般式（1）で表されるフォトクロミック化合物を、溶媒中でシクロデキストリンと混合して得られるフォトクロミック化合物-シクロデキストリン錯体である。

【0005】

【化5】



【0006】（式中、 $R^1$  は  $-(CX_n)_n-$ （ $X$  はハロゲン原子であり、 $n$  は2～5の整数である）で表わされるハロアルキレン基を示す。 $R^2$  及び  $R^3$  は、それぞれ独立して、ハロゲン原子又は炭素数1～20の炭化水素基若しくは炭化水素オキシ基を示す。 $R^4$  及び  $R^5$  は、それぞれ独立して、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、水酸基、若しくは  $-(OCH_2CH_2)_nH$ （ $n$  は1～5の整数である）で表わされるエーテル基、又はスルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基及び水酸基から成る群から選ばれた置換基が結合していてもよい炭素数1～20の炭化水素基若しくは炭化水素オキシ基を表わす。 $R^6$  及び  $R^7$  は、それぞれ独立して、水素原子、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、若しくは  $-(OCH_2CH_2)_nH$ （ $n$  は1～5の整数である）で表わされるエーテル基、又はスルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基及び水酸基から成る群から選ばれた置換基が結合していてもよい炭素数1～20の炭化水素基若しくは炭化水素オキシ基を表わす。また、 $R^4$  と  $R^6$ 、 $R^5$  と  $R^7$  とは、それぞれ独立して、相互に結合してベンゼン環を形成していてもよく、かつこのベンゼン環上には、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基、若しくは水酸基、又はスルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基、若しくは水酸基より成る群から選ばれた置換基を有していてもよい炭素数1～20の炭化水素基若しくは炭化水素オキシ基が結合していてもよい）

【0007】

【発明の実施の形態】本発明に係るフォトクロミック化合物-シクロデキストリン錯体の調製に用いられる

（1）式のフォトクロミック化合物において、 $R^1$  が表わす炭素数2～5のハロアルキレン基のハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素などが挙げられる。ハロゲン原子は電気陰性度の高いフッ素原子であるのが光閉環反応が進行し易いので好ましい。またハロアルキレン基の炭素数は3～4であるのが好ましい。

【0008】 $R^2$  及び  $R^3$  が炭素数1～20の炭化水素基又はこれに酸素が結合した炭化水素オキシ基を表わす場合には、 $R$  はメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $i$ -ブチル基のようなアルキル基、若しくはフェニル基、トリル基、ナフチル基のようなアリール基、又はこれらに対応するアルコキシ基若しくはアリールオキシ基を表わす。 $R^2$  及び  $R^3$  がハロゲン原子を表わす場合には、フッ素、塩素、臭素などを表わす。 $R^2$  及び  $R^3$  は炭素数1～4のアルキル基であるのが好ましい。

【0009】 $R^4$  及び  $R^5$  が置換されていてもよい炭素数1~20の炭化水素基又はこれに対応する炭化水素オキシ基を表わす場合には、これらの炭化水素基としては、 $R^2$  及び  $R^3$  で挙げたと同じアルキル基やアリール基が挙げられる。 $R^4$  及び  $R^5$  が置換された炭化水素基又は炭化水素オキシ基である場合には、フェニル、トリル、ナフチルのようなアリール基又はアリールオキシ基に置換基が結合したものであるのが好ましい。

【0010】 $R^6$  及び  $R^7$  が置換されていてもよい炭素数1~20の炭化水素基又はこれに対応する炭化水素オキシ基を表わす場合には、これらの炭化水素基としては、 $R^2$  及び  $R^3$  で挙げたと同じアルキル基やアリール基が挙げられる。 $R^6$  及び  $R^7$  は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基であるのが好ましい。

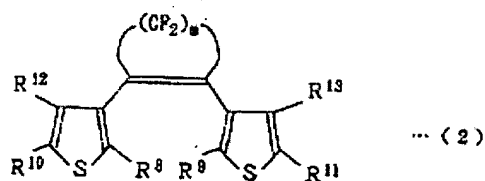
【0011】また、 $R^4$  と  $R^6$ 、 $R^5$  と  $R^7$  とが相互に結合してベンゼン環を形成している場合に、このベンゼン環に置換されていてもよい炭素数1~20の炭化水素基又はこれに対応する炭化水素オキシ基が結合している場合には、これらの炭化水素基としては、 $R^2$  及び  $R^3$  で挙げたと同じアルキル基やアリール基が挙げられる。置換された炭化水素基又は炭化水素オキシ基である場合には、フェニル基、トリル基、ナフチル基のようなアリール基又はアリールオキシ基に置換基が結合したものであるのが好ましい。

【0012】本発明ではフォトクロミック化合物とシクロデキストリンとを共に溶液として錯体形成させるのが好ましい。シクロデキストリンは水性媒体に溶解するので、フォトクロミック化合物としては水性媒体に溶解する水溶性基、特に水溶性の大きいスルホン酸基を有しているのが好ましい。なお、スルホン酸基その他の酸基は、遊離型であっても塩型であってもよい。

【0013】一般式(1)の化合物のうち、本発明に係る錯体形成に好適なものとしては、下記の(2)~(4)式のものが挙げられる。

【0014】

【化6】

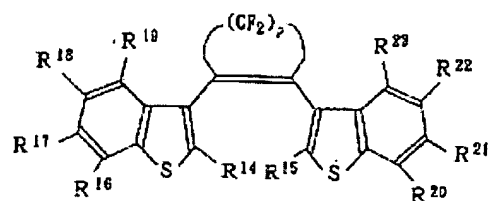


【0015】(式中、 $m$ は3又は4である。 $R^8$  及び  $R^9$  は、それぞれ独立して、炭素数1~4のアルキル基を

示す。 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は、それぞれ独立して、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基若しくは水酸基又はスルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基及び水酸基から成る群から選ばれた置換基を有しているアリール基を示す。 $R^{12}$  及び  $R^{13}$  は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を示す)

【0016】

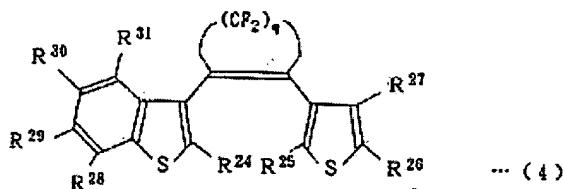
【化7】



【0017】(式中、 $p$ は3又は4である。 $R^{14}$  及び  $R^{15}$  は、それぞれ独立して、炭素数1~4のアルキル基を示す。 $R^{16}$ ~ $R^{19}$ のいずれか1つ及び  $R^{20}$ ~ $R^{23}$ のいずれか1つは、それぞれ独立して、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基及び水酸基から成る群から選ばれたものであり、他のものは、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を示す)

【0018】

【化8】



【0019】(式中、 $q$ は3又は4である。 $R^{24}$  及び  $R^{25}$  は、それぞれ独立して、炭素数1~4のアルキル基を示す。 $R^{26}$  はスルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基若しくは水酸基又はスルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基及び水酸基から成る群から選ばれた置換基を有しているアリール基を示す。 $R^{27}$  は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を示す。 $R^{28}$ ~ $R^{31}$ のいずれか1つはカルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基及び水酸基から成る群から選ばれたものであり、他のものは、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を示す)

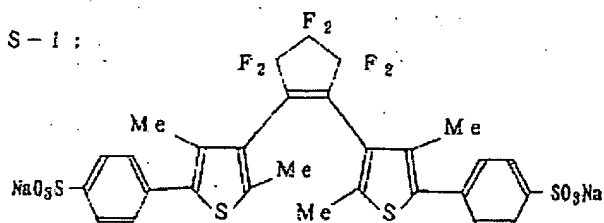
【0020】上記の(2)~(4)式で表わされる化合物のいくつかを下記の表-1に示す。式中、Meはメチル基を示す。

【0021】

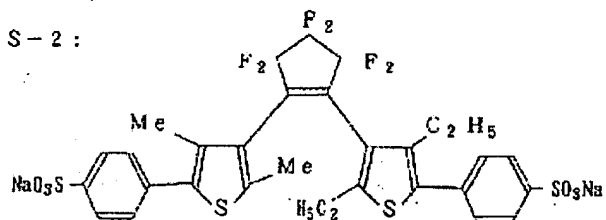
【表1】

表-1

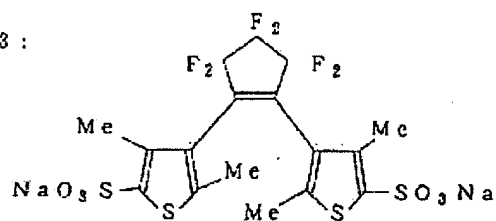
S-1:



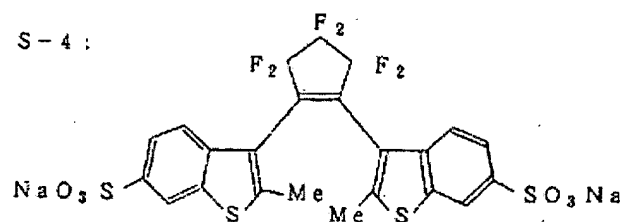
S-2:



S-3:



S-4:

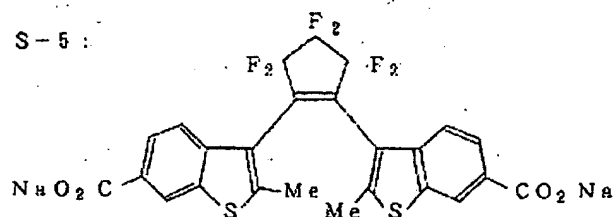


【0022】

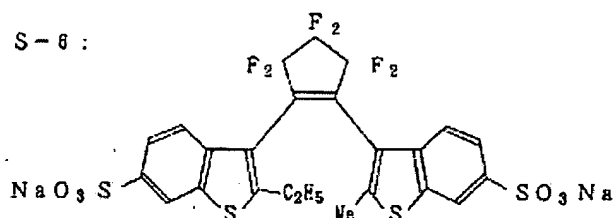
【表2】

表-1 (つづき)

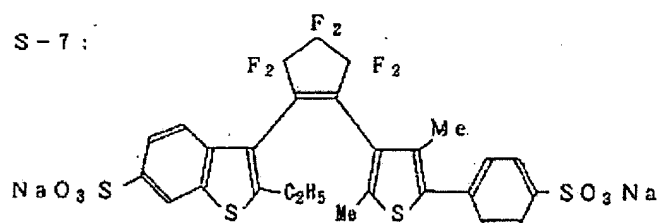
S-5:



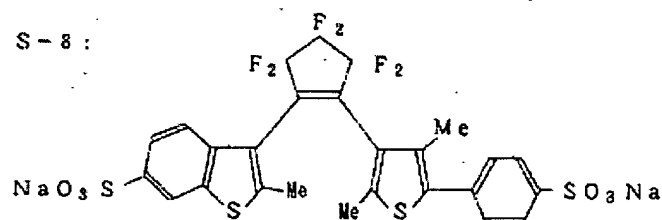
S-6:



S-7:



S-8:



【0023】フォトクロミック化合物との錯体形成に用いるシクロデキストリンとしては、 $\beta$ -又は $\gamma$ -デキストリンが好ましい。本発明に係る錯体は、フォトクロミック化合物がシクロデキストリンの空孔に取り込まれることにより、そのコンフォメーションが固定化されるものと考えられる。錯体形成には、前述の如く、フォトクロミック化合物及びシクロデキストリンの双方を良く溶解する溶媒、例えば水や含水メタノールなどの水性溶媒を用いるのが好ましい。しかしフォトクロミック化合物は良く溶解するがシクロデキストリンに対する溶解力は小さい溶媒を用いて、懸濁状態で錯体を形成させることもできる。媒体からの錯体の分離は、凍結乾燥法により容易に行うことができる。また、別法として、錯体を含む媒体から媒体を蒸発させて留去する方法や、錯体を含む媒体を錯体の非溶媒である有機溶媒と混合して錯体を析出させる方法によることもできる。

【0024】

【実施例】表-1のS-4の化合物の $3.0 \times 10^{-3}$  mol/lリットル重水溶液に、 $20^\circ\text{C}$ で $\beta$ -シクロデキストリン又は $\gamma$ -シクロデキストリンを加えた場合の、ベ

ンゾチオフェン環の2, 2'-位のメチル基の $^1\text{H}$  NMRスペクトルを測定し、その結果からアンチパラレルコンフォーマーの割合を算出した。結果を図1に示す。

【0025】S-4のフォトクロミック化合物に対するシクロデキストリンの比率が大きくなるにつれて、アンチパラレルコンフォーマーの比率が増加しているが、これはシクロデキストリンの空孔内にS-4のフォトクロミック化合物が取り込まれることによって、そのコンフォメーションが固定化されたためであると考えられる。

【0026】また、 $313\text{nm}$ の光を照射したときの光閉環反応の量子収率を測定したところ、S-4のフォトクロミック化合物の $4.0 \times 10^{-5}$  mol/lリットル水溶液に比し、これに $\beta$ -シクロデキストリンを $8.0 \times 10^{-3}$  mol/lリットルとなるように添加したものの量子収率は約50%増大することが認められた。すなわちアンチパラレルコンフォメーションの増加分に対応して量子収率が向上することが分る。

【図面の簡単な説明】

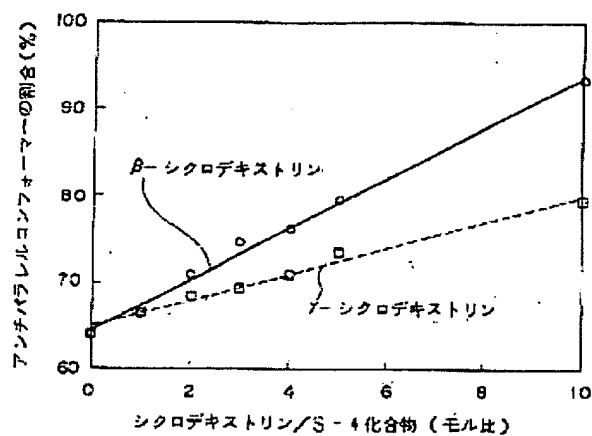
【図1】本明細書の表-1のS-4のフォトクロミック化合物の重水溶液にシクロデキストリンを添加してい



た場合の、ベンゾチオフェン環の2,2'-位のメチル  
基の $^1\text{H}$  NMRスペクトルから算出した、S-4化合

物のアンチパラレルコンフォーマーの割合を示す図であ  
る。

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**